

(19) 대한민국특허청 (KR)
(12) 공개특허공보 (A)

(51) . Int. Cl. 7
C09D 131/02

(11) 공개번호 특2002 -0073424
(43) 공개일자 2002년09월26일

(21) 출원번호 10 -2002 -0013983
(22) 출원일자 2002년03월15일

(30) 우선권주장 60/276,525 2001년03월16일 미국 (US)

(71) 출원인 롬 앤드 하스 캄파니
미국 19106 -2399 펜실바니아, 필라델피아, 인디펜덴스 몰 웨스트 100

(72) 발명자 스칼도날드크레이그
미국, 펜실바니아19446, 랜스테일, 새디레인120

(74) 대리인 손원

심사청구 : 없음

(54) 저온에서 내균열성 다 -성분 코팅을 형성하는 방법

요약

기질 표면에 내 -균열성 다 -성분 코팅을 형성하는 방법이 제공되며, 이때 온도는 방법 도중의 어떠한 지점에서 0℃보다 높지 않다. 상기 방법은 수성 바인더 조성물을 포함하는 제 1 성분과 흡수제를 포함하는 제 2성분을 적용함을 포함한다. 코팅은 0℃보다 높지 않은 온도에서 적용, 건조 및 사용하는 동안 내 -균열성 (fracture -resistance)을 갖는다.

색인어

내 -균열성, 코팅, 도로 마킹

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 0℃이하의 온도에서 기질 표면에 다 -성분 (multi -component) 내 -균열성 코팅을 형성하는 방법에 관한 것이다.

코팅의 여러가지 중요한 특성중 하나는 적용 및 사용시의 내균열성 (fracture -resistance)이다. 다른 모든 특성은 동일하고, 내균열성 있는 코팅은 내균열성이 없는 코팅에 비하여 장기간에 걸쳐 바람직한 초기 외관을 유지한다. 나아가, 처음에 형성되는 균열은 더욱 손상되기 쉽고, 코팅 그 자체를 공격하거나 혹은 코팅이 고정되는 표면에서 코팅을 손상시키는 물 및 수인성 불순물에 의한 공격이야기된다. 코팅의 우수한 일체성을 형성 및 유지하여야 하는 많은 중요한 이유중 하나는 보호하려는 기질, 예를들어 금속에서의 코팅에서 찾아볼 수 있다. 우수한 일체성(integrity), 내균열성 코팅은 금속 표면을 수년간 보호할 수 있으나, 구멍(pits)이나 균열에 의해 구멍투성이로된 코팅은 거의 즉시 부식되기 시작될 수 있다.이러한 다른 예는 이들이 교통용 도로 및 도로용 마킹을 형성하는 경우에 고려될 수 있다. 도로 표면을 보호하는 것이 코팅은 주작용은 아니더라도, 도로용 마킹은 도로 표면이 더욱 균열되도록 하고 결국 코팅이 디라미네이션되도록 하는 코팅을 통해 물이 침투하는 것을 방지하기 위해 내균열성이 요구된다. 더욱이, 균열의 존재는 일반적으로 형성되는 필름의 질이 저조함을 나타내는 것이다. 이와 같은 필름은 종종 매우 부서지기 쉽고 강도가 저조하다. 교통용 도로 및 도로용 마킹 (markings)에서, 야간에 눈에 띄일수 있도록 하는 것을 포함하는 반사성 및 차량의 타이어의 반복되는 전복(rollover) 및 제설기를 사용함에 따라 닳아 없어지는 것을 방지하기 위해 코팅에 유리 비드가 박혀있는 경우, 우수한 필름 형성 및 필름 강도가 요구된다. 즉, 초기에 형성된 균열은 외관을 손상시키고 종종 외관을 손상하고 코팅의 분열을 초래하는 보다 큰 균열로 진행된다.

수성 코팅 조성물은 환경적으로 문제시되는 용매 -기초 코팅 조성물을 대체하는 것으로 중요하고 환경 친화적이다. 이들 수성 코팅 조성물에 특정한 바인더 중합체를 선정하여 사용함으로써 종종 내균열성을 부여한다. 본 명세서에서 사용된 용어 "바인더 중합체"는 수성 코팅 조성물에 포함되고 기질 표면에 수성 코팅 조성물을 적용하는 동안 필름 형성에 기여하며 결과물인 코팅의 일체를 이루는 중합체를 말한다. 본 발명에 유용한 바인더 중합체는 전형적으로 수성 코팅 조성물에 분산된 입자로서 존재한다.

바인더 중합체로서 T_g 가 70°C 를 초과하는 중합체 입자의 사용이 의도되는 경우, 주위온도에서 필름을 형성하기 어렵거나 불가능해진다. 형성되는 어떠한 코팅이라도 적용시 즉시 혹은 적용 후 곧 균열에 의해 구멍을 형성하는 것이 일반적이다. 고 T_g 중합체 입자는 코팅 형성 도중에 서로 접촉할 수 있으나, 이들의 상호반응 및 이들이 서로 뒤범벅되는 것은 균일한 코팅을 형성하기에 충분하지 않다. 반대로, T_g 가 70°C 이하인 바인더 중합체는 함께 흐르며 이를 포함하는 코팅에서 물이 증발함에 따라 서로 즉시 섞이는 경향이 있다. 이와 같은 혼합으로 인해 종종 균일하고, 융합된 구조를 이루며, 균일하고, 융합된 구조를 갖는 코팅이 보다 강한 필름이고 적용시 균열에 대한 저항성을 갖으며, 사용하는 도중 물 및 수인성 불순물에 대한 내침투성을 갖으며 또한, 장기간 사용시 균열 및 디라미네이션에 대한 저항성을 갖는다.

실제, 적용시, 예를들어 10°C 이상에서 적용시 매끄러운 코팅을 형성하는 수성 코팅 조성물은 코팅 조성물이 기질 표면에 적용되는 온도가 물의 어는점(0°C)으로 감소됨에 따라 균일하고, 균열이 없는 코팅을 형성하는 능력을 잃는다. 균열이 없는 코팅을 형성하는 능력의 손실은 온도가 낮아짐에 따라 바인더 중합체의 강성(rigidity)이 증가하는 것과 같은 우발적인 요소로부터 기인하나, 새로운 온도를 적용하여 건조시, 코팅 온도가 0°C 까지 떨어지는 경우, 물이 증발되기 전에 아이스 결정의 형성으로 인하여 실패가 초래된다. 이러한 현상으로 인하여 수성 코팅 조성물을 0°C 이하에서 적용하는 것이 불가능하나, 수성 코팅 조성물을 대략 물의 어는점 혹은 이 보다 낮은 온도에서 적용하는 것이 요구된다. 특히, 연중 3개월이상 혹은 그 보다 장기간 지구의 많은 지역에서 실제온도가 0°C 혹은 그 보다 낮다. 이와 같은 기후에서, 도로 마킹, 예를들어, 도로가 스노우 플로우(snow plow)로 긁히게되는 경우,을 다시 적용하기 전에 온화한 온도가 될 때까지 적용하지 않고 기다릴 수는 없다. 마찬가지로, 장기간 계속되는 추운 날씨가 끝나기전에 수성 코팅 조성물을 외장 표면, 예를들어, 새로 축조된 빌딩에 적용하여야 한다.

US -A -5,922,398은 펜던트 아민 -작용기를 갖는 라텍스 입자를 갖는 빨리 건조되는 수인성 코팅 조성물을 개시하고

있다. 상기 라텍스 입자는 Tg가 약 0℃ 이상이며, 약 20℃ 혹은 합착제가 제공되는 경우에는 5℃ 정도로 낮은 온도에서 적용하여 필름을 형성할 수 있다. 일정량의 염기(예를 들어, 암모니아)는 본질적으로 모든 아민 작용기가 비-이온성 상태가 되는 지점으로 조성물의 pH가 증가되도록 첨가된다. 또한, 코팅 조성물을 적용하여 적합한 기질상에 빨리 건조되는 코팅을 형성하는 방법이 개시된다. 필름 형성시, 염기가 휘발하여 펜던트 아민 부분이 양성자화된다. 그 후, 결과물인 펜던트 암모니아 부분과 음이온성 계면활성제와의 반응으로 인하여 수성 시스템이 불안정해지며 따라서, 건조속도가 빨라진다. US -A -5,922,398의 수성 코팅 조성물이 약 20℃에서 빨리 건조되지만, 0℃ 이하에서 기질표면에 적용되는 경우, 상기 조성물에 아이스 결정의 형성을 방지하거나, 그 크기를 감소시키는 메카니즘은 없다. 이와 같이 코팅 조성물을 낮은 온도에서 적용함으로써 적용 도중 혹은 적용후에 결과물인 코팅에 심한 균열이 초래된다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

본 발명자들은 놀랍게도 흡수제(absorber)가 별도의 수성 코팅 조성물과 함께 기질 표면에 적용되는 경우, 0℃ 이하에서 적용되어 균일하고, 내구성 있는 내-균열성(fracture-resistance) 코팅을 형성함을 발견하였다. 이 다-성분 수성 코팅 조성물은 코팅, 예를 들어, 겨울철 실외에서의 도로 마킹(roadway markings)에 특히 유용하다.

발명의 구성 및 작용

본 발명의 일 견지에 의하면,

기질 표면에 내-균열성 다-성분 코팅을 형성하는 방법이 제공되며,

상기 방법은

- (i) 성분 A를 표면에 적용하는 단계;
- (ii) 성분 B를 표면에 적용하는 단계; 및
- (iii) 상기 코팅을 건조시키는 단계

를 포함하며,

상기 성분 A는 유기 수퍼 흡수제 중합체, 이온-교환 수지, 중공(hollow) 구형 중합체, 분자체, 탈크, 무기 흡수제, 다공성 탄소질 물질, 비-다공성 탄소질 물질 및 이들의 혼합물로 구성되는 그룹으로부터 선택된 최소 하나의 물 불용성 흡수제를 포함하며;

상기 성분 B는 제 1 수성 바인더 조성물을 포함하며;

상기 코팅 온도는 상기 방법이 행하여지는 도중 어떠한 지점에서 0℃보다 높지 않다.

본 발명의 제 2 견지에 있어서, 나아가 제 2 수성 바인더 조성물을 포함하는 성분 C를 상기 표면에 적용하는 단계를 포함한다.

본 발명의 제 3 견지에 있어서, 나아가 유리 비드를 포함하는 성분 G를 상기 표면에 적용하는 단계를 포함한다.

본 명세서에서 사용된, 다음 용어는 다음과 같이 정의된다:

"다-성분(multi-component)"은 하나 또는 그 이상의 단계로 기질에 적용되는 둘 또는 그 이상의 성분을 갖는 코팅 조성물 및 이에 따라 제조된 코팅을 말한다.

" 성분 A" 는 최소 하나의 물 불용성 흡수제를 포함한다.

" 성분 B" 는 수성 바인더 조성물을 포함한다.

" 성분 C." 본 발명에 의한 방법의 연속 단계가 두 성분을 포함하며, 이들 각각이 수성 바인더 조성물을 포함하는 경우, 이들 성분중 하나는 성분 B라 하고, 다른 성분을 성분 C라 한다. 성분 B와 C는 조성이 서로 동일하거나 혹은 다를 수 있다.

본 명세서에서 사용된 용어 " 도로(roadway)" 는 일반적인 용어로 사용되며, 보행자, 움직이는 차량, 트랙터 혹은 항공기에 연속적으로, 빈번하게 혹은 간헐적으로 노출되거나 노출될 수 있는 어떠한 실내 혹은 실외 고정 표면을 포함한다. 이로써 한정하는 것은 아니지만, " 도로" 는 고속도로, 거리, 차도, 인도, 보도, 활주로, 택시 승차점 (taxiing area), 타맥 포장된 장소(tarmac areas), 주차장, 지붕 및 실내 바닥(예를들어, 공장 바닥 및 쇼핑 몰 내부의 바닥)을 포함한다. 상기 표면 물질은 석조(masonry), 타르, 아스팔트, 레진, 콘크리트, 시멘트, 석재(stone), 회반죽, 타일, 목재, 중합체 물질 및 이들의 결합일 수 있다. 다 -성분 수성 코팅 조성물을 기질 표면에 이미 적용된 새로운 혹은 노화된 하나 또는 그 이상의 다른 코팅층에 적용하는 것 또한 본 발명의 범주에 속한다.

" 도로 마킹(roadway marking)" 은 도로 표면에 적용되는 코팅이다. " 도로 마킹" 은 또한 사인(sign), 바리케이드, 중간 스트립(medial strips) 및 신호장치등과 관련된 어떠한 기질의 어떠한 표면상의 코팅일 수 있다.

" 교통 도료(traffic paint)" 는 도로 마킹을 형성하기 위해 사용되는 코팅 조성물이다. 본 발명의 교통 도료는 다 -성분 수성 코팅 조성물이다.

용어 " 균열(fracture)" 은 명사 혹은 동사로 사용될 수 있다. 명사로 사용되는 경우, " 균열" 은 결합, 잔금, 공극, 구멍(pit), 홀(hole), 균열(crack), 갈라진 틈(fissure) 혹은 코팅의 연속에 대한 어떠한 손상이다. 이러한 균열은 나노미터에서 미터 범위에 이르는 크기일 수 있다.

동사로 사용되는 경우에는 " 균열 되도록하는" 의 의미이다.

" 내 -균열성(fracture -resistant)" 코팅은 적용 및 사용도중 균열되지 않도록 하는 저항성을 갖는 코팅이다. 예를들어, 이와 같은 코팅은 건조도중 균열에 대하여 저항성을 갖는다. 이와 같은 코팅은 또한, 장기간에 걸쳐 사용되는 동안 새로운 균열의 형성 및 오래된 균열의 확대에 대한 저항성을 갖는다.

용어 " 동시에" 는 방법의 두 단계가 동시에 일어나거나 혹은 두 단계가 적어도 시간상 부분적으로 겹치는 것을 의미한다.

" T_g" 는 중합체 상의 " 유리 전이온도" 이다. 중합체의 유리 전이온도는 T_g 보다 낮은 온도에서 중합체가 단단한, 유리상에서 T_g 보다 높은 온도에서 유체 혹은 고무상으로 변하는 온도이다. 중합체의 T_g값으로 열유 대 온도 전이의 중점을 취하는 차등 주사 열량계법(DSC)로 전형적으로 측정한다. DSC 측정시 전형적인 가열 속도는 20℃/min이다. 여러가지 단일중합체의 T_g는 예를들어, Polymer Handbook(J. Brandrup, E. H. Immergut 저, Interscience Publishers.)에서 찾아볼 수 있다. 중합체의 T_g는 폭스(Fox) 방정식으로 계산된다.(T.G. Fox, Bull. Am. Physics Soc., Volume 1, Issue No. 3, page 123(1956)).

본 명세서에서 사용된 용어 " 빠른 -건조(fast -drying)" 는 습윤 코팅 두께가 330미크론이 되도록 코팅 조성물로된 필름이 흡수제를 포함하지 않고 적용된 경우, 23℃, 90% 상대습도 그리고 최소 공기 유입에서 2시간내에 완전히 건조됨을 나타냄을 의미한다. 용어 " 빨리 -건조되는 수성 바인더 조성물" 은 기질에 적용되는 경우, 완전히 건조되는데 소

요되는 시간이 주어진 "빠른 -건조"의 정의에 부합하는 필름을 형성하는 최소 하나의 바인더 중합체의 수성 분산물을 말한다.

본 명세서에서 사용된 용어 "느린 -건조 수성 바인더 조성물"이란 기질에 적용시, 흡수제를 포함하지 않고 330 미크론 필름 두께로 적용되는 경우, 23℃, 90% 상대습도 그리고 최소 공기 유입에서 완전히 건조된 필름을 형성하는데 2시간 이상이 소요되는 최소 하나의 바인더 중합체의 수성 분산물을 의미한다. 기질에 적용하는 동안 혹은 적용한 후, 어떠한 지점에서 "느린 -건조 수성 바인더 조성물"에 흡수제를 첨가하여 "빠른 -건조 다 -성분 수인성 코팅 조성물"을 생성하는 것 또한 본 발명의 범주에 속한다.

본 발명은 온도가 0℃를 초과하지 않는 기질 표면에 코팅 조성물을 적용하는 많은 코팅, 페인팅 및 마킹 적용에 사용될 수 있다. 예를들어, 본 발명의 방법 및 조성물은 교통용 도료, 도로 마킹, 주택용 도료, 빌딩의 외장 혹은 내장 표면의 유지용 코팅, 벽, 지붕 및 다른 구조물에 사용될 수 있다. 기질의 표면은 목재, 금속(알루미늄, 강철 및 기타 등), 중합체, 회반죽(plaster)등일 수 있다. 다른 적용으로는 표지(signs), 보우트, 차량등과 같은 다양한 제조품에 존재하는 금속 기질 코팅을 포함한다. 모든 기질은 미리 적용되어 있는 새로운 혹은 노화된 존재하는 하나 또는 그 이상의 코팅층 혹은 도료층을 갖는 것일 수 있다.

특정한 이론에 근거하는 것은 아니나, 본 발명의 방법에서, 흡수제 입자는 내 -균열성 다 -성분 수성 코팅 조성물이 기질 표면에 적용되는 도중 그리고 적용된 후에 물이 집중(concentration)하는 장소로서 작용한다. 물의 집중은 흡수제 입자가 수성 바인더 조성물과 접촉되는 경우 흡수제 입자에서 급격히 증가한다. 코팅의 나머지에서, 즉, 수성 바인더 조성물에서, 물의 집중에 의한 흡수제 입자에서의 물의 격리(sequestration) 및 물 양 감소를 보상하는 것은 몇몇 잇점을 갖는다. 첫째, 수성 조성물에서 감소된 물의 양은 수성 바인더 조성물에서 잠재적으로 형성될 수 있는 아이스 결정의 총 부피를 현저하게 감소시킨다. 둘째, 수성 바인더 조성물에서 서로 밀접하게 도입되는 바인더 입자는 보다 빠르고, 보다 완전하게 필름이 형성되고, 코팅의 균일성이 개선되고 건조 도중 그리고 건조 후에 내균열성이 보다 우수하게 되도록 한다. 셋째, 물이 결정화되면, 전체적으로 흡수제 입자의 성분과 결합된 흡수제 입자내에 다량의 물 뿐만 아니라, 결정핵이 되도록하는 입자내의 별개의 구조적 특징은 아이스 결정이 흡수제 입자 분자내에서 혹은 이들 입자의 표면 가까이에서 형성되도록 한다.

그 후, 수성 바인더 조성물내의 거대 결정의 형성은 흡수제 입자의 크기와 같거나 혹은 작은 미세 결정 입자의 형성으로 인하여 효과적으로 억제된다. 흡수제 입자에 의해 응집되고 및 결합(bind)된 이와 같이 미세한 아이스 결정은 코팅의 초기 외관을 손상하거나 혹은 후속적인 사용도중 큰 균열을 초래할 정도로 크지 않다. 즉, 흡수제 입자의 존재는 수성 바인더 조성물로 부터 균일한 필름이 빨리 형성되도록 하며, 그리고 내부에 함유되어 있는 물이 서서히 증발하여 균열을 형성하지 않거나 혹은 후속적인 균열 형성을 초래하지 않는 방식으로 형성되도록 어떠한 아이스 결정의 효과적인 격리를 촉진한다.

교통용 도료 혹은 본 명세서에서 기술된 다른 코팅에 사용되는 최종 배합물을 형성하도록 코팅 조성물에 부가적인 성분을 첨가하는 것이 일반적으로 바람직하다. 이들 부가적인 성분으로는 예를들어, 농화제; 리올러지 조절제; 염료; 격리제(sequestering agent); 살생물제; 분산제; 티타늄 디옥사이드, 유기 안료, 카본블랙과 같은 안료; 칼슘 카보네이트, 탈크, 점토, 실리카 및 실리케이트와 같은 증량제(extender); 유리 혹은 중합체 미세구(microspheres), 석영 및 모래와 같은 충전제; 동결 방지제; 가소제; 실란과 같은 접착 증진제; 합착제; 습윤제; 계면활성제; 슬립 첨가제; 교차 결합제; 소포제; 착색제; 점착제; 왁스; 보존제; 동결/해동 보호제; 부식 방지제; 및 엉김방지제를 포함한다.

본 발명의 중합체는 본 명세서에서 "바인더 중합체"라 한다. 바인더 중합체를 제조하는 특정한 방법이 본 발명에서 특히 중요한 것은 아니다. 수성 바인더 조성물(느린-건조 혹은 빠른-건조)에 유용한 바인더 중합체는 벌크 혹은 용액 중합, 수성 분산, 서스펜션 및 에멀션 중합 혹은 물 혹은 물과 물과-혼화가능한 용매의 혼합물에 용해된, 부분 용해된, 분산된 혹은 물 혹은 물과 물과-혼화가능한 용매의 혼합물에 용해될 수 있거나, 부분적으로 용해될 수 있거나 혹은 분산될 수 있는 원하는 중합체를 생성하는 어떠한 다른 방법으로 제조될 수 있다. 본 발명의 수성 바인더 조성물에 사용되는 바인더 중합체 제조에 바람직한 방법은 수성 에멀션 중합이다. 이와 같이 제조된 중합체는 일반적으로 음이온성, 비이온성 혹은 양이온성 계면활성제를 첨가하여 혹은 합성 도중 중합체 자체에 음이온성 혹은 양이온성 부분을 편입하여 안정화된다. 상기 에멀션 중합은 Blackley, D.C. Emulsion Polymerisation; Applied Science Publishers: London, 1975; Odian, G, Principles of Polymerization; John Wiley & Sons: New York, 1991; Emulsion Polymerization of Acrylic Monomers; Rohm and Haas, 1967에 기술되어 있는 것과 같은 여러가지 방법으로 행할 수 있다.

예를들어, 음이온적으로 안정화된 중합체 입자는 예를들어, C_1 - C_{18} (메트)아크릴레이트 에스테르, 메틸 (메트)아크릴레이트, 에틸 (메트)아크릴레이트, 프로필 (메트)아크릴레이트의 이성질체, 부틸 (메트)아크릴레이트의 이성질체, 2-에틸헥실 (메트)아크릴레이트, 이소보닐 (메트)아크릴레이트, 이소데실 (메트)아크릴레이트, 올레일 (메트)아크릴레이트, 팔미틸 (메트)아크릴레이트, 스테아릴 (메트)아크릴레이트, 2-히드록시에틸 (메트)아크릴레이트, 3-히드록시프로필 (메트)아크릴레이트, 4-히드록시부틸 (메트)아크릴레이트, 글리시딜 (메트)아크릴레이트; 아크릴산, 메타크릴산, 크로톤산, 이타콘산, 퓨마르산 및 말레산과 같은 산 작용성 단량체; 모노메틸 이타코네이트; 모노메틸 퓨마레이트; 모노부틸 퓨마레이트; 말레산 무수물; 아크릴아미드 혹은 치환된 아크릴아미드; (메트)아크릴로니트릴; 소듐 비닐 술포네이트; 포스포에틸 (메트)아크릴레이트; 아크릴아미도 프로판 술포네이트; 디아세톤 아크릴아미드; 아세토아세틸에틸 메타크릴레이트; 아크롤레인 및 메타크롤레인; 디시클로펜타디에닐 메타크릴레이트; 디메틸 메타-이소프로페닐벤질 이소시아네이트; 이소시아네이트에틸 메타크릴레이트; 스티렌 혹은 치환된 스티렌; 부타디엔; 에틸렌; 비닐 아세테이트 혹은 다른 비닐 에스테르; 예를들어, 비닐 할라이드, 바람직하게는 비닐 클로라이드, 비닐리덴 할라이드, 바람직하게는 비닐리덴 클로라이드, N-비닐 피롤리돈과 같은 비닐 단량체; 예를들어, N, N-디메틸아미노에틸 (메트)아크릴레이트, N, N-디메틸아미노프로필 메타크릴아미드 및 옥사졸리디노에틸 메타크릴레이트와 같은 아미노 단량체를 포함하는 광범위한 아크릴 및 메타크릴 단량체로부터 제조할 수 있다. 본 명세서에서, 용어의 일부 " (메트)아크릴"은 "메타크릴"과 "아크릴"모두를 칭하는 것이다. 예를들어, (메트)아크릴산은 메타크릴산과 아크릴산 모두를 칭하는 것이며, 메틸 (메트)아크릴레이트는 메틸 메타크릴레이트와 메틸 아크릴레이트 모두를 칭하는 것이다.

임의로, 예를들어, 건조 중합체의 중량을 기준으로 알릴 (메트)아크릴레이트, 디알릴 프탈레이트, 1,4-부틸렌 글리콜 디(메트)아크릴레이트, 1,6-헥산디올 디(메트)아크릴레이트 및 트리메틸올프로판 트리(메트)아크릴레이트 0-5중량%와 같이 멀티-에틸렌계 불포화 단량체가 낮은 수준으로 사용되어 용액중합인 경우, 취급불가능한 점도가 되지 않도록 혹은 에멀션 중합인 경우, 유효 필름 형성이 손상되지 않도록 교차 결합을 충분히 낮은 수준으로 유지된다.

통상의 계면활성제가 단량체를 중합하기 전에, 중합하는 동안 혹은 중합한 후에 사용하여 에멀션 중합 시스템을 안정화할 수 있다.

이들 통상의 계면활성제는 일반적으로 총 단량체의 중량을 기준으로 0.1-6중량% 수준으로 존재할 수 있다. 최소 하나의 음이온성, 비이온성 혹은 양쪽성 계면활성제 혹은 그 혼합물이 사용될 수 있다.

또한, 입자 안정화 전부 혹은 일부는 개시제 단편(fragments)이 중합체 사슬내에 편입되는 경우, 퍼슬페이트 같은 개시제 단편에 의해 제공될 수 있다. 음이온성 에멀션화제의 예로는 소듐 라우릴 술페이트, 소듐 도데실 벤젠 술포네이트, 디옥틸술포숙시네이트, 소듐 폴리옥시에틸렌 라우릴 에테르 술페이트, 소듐 도데실 디페닐옥사이드 디술포네이트 및 다른 디페닐술포네이트 유도체 및 tert-옥틸페녹시에톡시폴리(39)에톡시에틸 술페이트의 소듐 염을 포함한다. 비이온성 계면활성제의 예로는 글리세롤 지방족 에스테르, 올레산 모노글리세라이드, 폴리옥시에틸렌 지방족 에스테르, 폴리옥시에틸렌 글리콜 모노스테아레이트, 폴리옥시에틸렌 세틸 에테르, 폴리옥시에틸렌 글리콜 모노라우레이트,

폴리옥시에틸렌 글리콜 모노올레이트, 폴리옥시에틸렌 글리콜 스테아레이트, 폴리옥시에틸렌 고급 알코올 에테르, 폴리옥시에틸렌 라우릴 에테르, 폴리옥시에틸렌 노닐페놀 에테르, 폴리옥시에틸렌 옥틸페놀 에테르, 폴리옥시에틸렌 올레일 에테르, 폴리옥시에틸렌 스테아릴 에테르, 폴리옥시에틸렌소르비탄 지방족 에스테르, 폴리옥시에틸렌소르비탄 모노라우레이트, 폴리옥시에틸렌소르비탄 모노올레이트, 폴리옥시에틸렌소르비탄 모노팔미테이트, 폴리옥시에틸렌소르비탄 모노스테아레이트, 폴리옥시에틸렌소르비탄 트리올레이트, 폴리옥시에틸렌소르비탄 트리스테아레이트, 폴리옥시에틸렌소르비톨 테트라올레이트, 스테아르산 모노글리세라이드, tert -옥틸페녹시에틸폴리(39)에톡시에탄올 및 노닐페녹시에틸폴리(40)에톡시에탄올을 포함한다.

수성 에멀션 중합 혹은 다른 분산중합 도중에 그리고 중합 후에 중합체 입자를 안정화시키기 위해 양쪽성 계면활성제가 단독으로 혹은 음이온성, 비이온성 혹은 이들의 혼합물과 함께 결합하여 또한 사용될 수 있다. 수성 시스템에서 중합체 입자를 안정화시키기 위해서, 양쪽성 계면활성제가 총 단량체의 중량을 기준으로 0.1 -6중량% 수준으로 사용될 수 있다. 유용한 양쪽성 계면활성제 류로는 아미노카르복시산, 양쪽성 이미다졸린 유도체, 베타인 및 거대분자 양쪽성 계면활성제를 포함한다. 어떠한 이러한 류에 속하는 양쪽성 계면활성제는 플루오로카본 치환체, 실록산 치환체 혹은 이들의 배합으로 더욱 치환될 수 있다. 유용한 양쪽성 계면활성제는 Amphoteric Surfactants, ed. B.R. Bluestein, C.L. Hinton, Surfactant Series Vol. 12 Marcel Dekker NY, NY(1982)에서 찾아볼 수 있다.

에멀션 중합의 개시는 첨가중합을 개시하기에 적합한 라디칼을 발생할 수 있으며, 또한 개시제로도 불리는 자유 라디칼 전구체의 열분해로 행해질 수 있다. 예를들어, 무기 하이드로퍼옥사이드, 무기 퍼옥사이드, 유기 하이드로퍼옥사이드 및 무기 퍼옥사이드와 같은 적합한 열 개시제를 단량체의 중량을 기준으로 0.05 -5.0중량% 수준으로 사용하는 것이 유용하다. 수성 에멀션 중합 기술분야에 알려져 있는 자유 라디칼 개시제로는 하이드로전 퍼옥사이드, tert -부틸 퍼옥사이드, 알칼리 금속(소듐, 포타슘 혹은 리튬) 혹은 암모늄 퍼설파이트; 혹은 이들의 혼합물과 같은 수용성 자유 라디칼 개시제를 포함한다. 이와 같은 개시제는 또한, 환원제와 결합하여 레독스 시스템을 형성할 수 있다. 유용한 환원제로는 알칼리 금속 메타 비술파이트 혹은 하이포술파이트, 소듐 티오설파이트 혹은 소듐 포름알데히드 술폭시레이트와 같은 술파이트를 포함한다. 본 명세서에서 레독스 시스템이라 불리는 상기 자유 라디칼 전구체와 환원제는 함께 사용되는 단량체의 중량을 기준으로 약 0.01 -5중량%의 수준으로 사용될 수 있다. 레독스 시스템의 예로는 t -부틸 하이드로퍼옥사이드/소듐 포름알데히드 술폭시레이트/Fe(II) 및 암모늄 퍼설파이트/소듐 비술파이트/소듐 하이드로술파이트/Fe(II)를 포함한다. 중합온도는 자유 라디칼 개시제 분해 상수 및 반응용기 압력 용량에 따라 10 -110℃일 수 있다.

중중, 어떠한 현저한 겔 분획의 형성을 제한하거나 분자량을 제어하기 위해 메르캅탄과 같은 사슬 전달제를 낮은 수준(예를들어 n -옥틸 메르캅탄, n -도데실 메르캅탄, 부틸 혹은 메틸 메르캅토프로피오네이트, 메르캅토프로피온산을 단량체 총 중량을 기준으로 0.05 -6중량%)으로 사용할 수 있다.

바인더 중합체가 에멀션 중합체 입자로 존재하는 경우, 이들 입자는 입자크기가 50 -2,000nm, 보다 바람직하게는 50 -1,000nm 그리고 가장 바람직하게는 50 -700nm이다. 입자크기는 현미경 혹은 입자크기를 측정하기 위해 준 -탄성 산란법을 사용하며 Brookhaven Instruments Corporation, Holtsville, New York에서 공급되는 Brookhaven Model B I -90 Particle Sizer를 사용하여 측정할 수 있다. 본 명세서에서 사용된 모든 범위는 포함되며 서로 조합될 수 있다.

본 발명의 바인더 중합체는 -60~70℃, 바람직하게는 -40~70℃, 보다 바람직하게는 -20~70℃ 그리고 가장 바람직하게는 -10~70℃ 범위의 유리 전이온도(℃)를 갖는다. 본 발명에 의한 수성 바인더 조성물은 느리게 -건조되거나 혹은 빠르게 -건조될 수 있다. 후술한 특정한 빠른 -건조 수성 바인더 조성물은 본 발명에 의한 바인더 조성물에 대하여 개시한 -10~70℃ 범위보다 다소 좁은 Tg(유리전이온도) 범위를 갖는다. 이와 같이 좁은 Tg 범위는 본 발명을 한정하는 것으로 이해되어서는 않된다. 어떠한 이러한 빠른 -건조 코팅 조성물은 이들이 Tg가 -60℃정도까지 낮고 그리고 70℃까지의 높은 Tg를 갖는 바인더 중합체를 포함하도록 제조될 수 있다.

EP -B -0409459는 Tg가 0℃보다 낮지 않은 음이온 안정화된 에멀션 중합체, 폴리아민 작용성 중합체 및 휘발성 염기를 조성물이 모든 폴리아민 작용성 중합체가 실질적으로 비-이온성 상태로 유지되는 pH를 갖도록 하는 양으로 포함하는 빨리 건조되는 수성 코팅 조성물에 대하여 개시하고 있으며, 이 때, 50중량%이상의 폴리아민 작용성 중합체는 휘발성 염기 휘발시 pH 5 -7에서 가용성이다. 비-이온성 상태(즉, 탈양자화된)에서, 폴리아민과 음이온 안정화된 에멀션 및 조성물내에 존재할 수 있는 어떠한 다른 음이온 성분의 상호반응이 제거된다. 상기 휘발성 염기는 공기 건조 조건하에서 방출되기에 충분하도록 휘발성이어야 한다.

필름형성 도중, 휘발성 염기가 휘발되어 폴리아민 작용성 중합체의 아민 부분이 양성자화되어 음이온 성분과 차례로 반응하여 코팅 조성물을 불안정하게하고 따라서 건조가 가속화되는 암모늄 부분을 형성한다.

WO 96/22338에는 2 또는 그 이상의 에틸렌계 불포화 단량체를 포함하며, 여기서 상기 단량체의 0 -5중량%는 α, β -에틸렌계 불포화 지방족 카르복실산 단량체이며, -10~50℃의 Tg를 갖는 공중합체의 음이온적으로 안정화된 수성 에멀션 95 -99중량%; 250 -20,000의 분자량을 갖는 폴리이민 0.2 -5중량%; 및 휘발성 염기 0.2 -5중량%를 포함하며, 여기서 그 조성물은 8 -11의 pH를 가지며, 그리고 여기서 상기 조성물의 캐스트 필름은 건조를 촉진하도록 증발에 의해 상기 휘발성 염기를 잃는 빨리 건조되는 수성 코팅 조성물이 개시되어 있다. WO 96/22338에서 사용된 용어 "폴리이민"은 중합체가 이민 단량체(예, 에틸렌이민)를 사용하여 제조됨을 나타낸다. 그 결과물인 중합체는 이민 작용기를 갖지 않는다. 대신에, 중합체는 중합체 백본의 일부로서 아민 작용기를 갖는다. 휘발성 염기의 존재하에 탈수소화되는 것은 폴리아민 작용성 중합체이다. 상기 수성 코팅 조성물로부터 필름형성시, 휘발성 염기가 방출되며, 이는 중합체 백본의 아민이 양성자화되도록 한다.

US 5,922,398에는 Tg가 0℃이상이며 적용 온도에서 필름 형성이 가능한 펜던트 아민-작용기를 갖는 라텍스 및 조성물의 pH를 본질적으로 모든 아민 작용기가 비-이온 상태로 존재하는 지점으로 상증시키기에 충분한 양의 염기를 포함하는 수성 코팅 조성물이 개시되어 있다. 상기 아민-작용화된 라텍스는 1,000 -1,000,000범위의 수평균 분자량 및 20 -1000나노미터의 입자 크기를 갖는다. 이들 라텍스는 단일 또는 다-단계의 입자 형태일 수 있다. 다-단계 입자는 코어/셸, 상호침투 망상구조 및 다중 코어를 포함하는 어떠한 다양한 기하학적 형태를 갖는 최소 2개의 서로 혼화불가능한 공중합체를 포함한다. 상기 라텍스 중합체는 또한 산-작용부를 함유할 수 있다. 산-작용부가 존재하는 경우, 아민-작용부대 산-작용부의 중량비는 일반적으로 최소 3:1이다. 아민-작용부 및 산-작용부 모두가 동일한 라텍스 입자내에 또는 별도의 라텍스 입자내에 편입될 수 있다. 아민-작용성 라텍스 입자를 제조하기위해 중합된 아민 작용성 단량체는 총 단량체를 기준으로 최소 2중량%의 수준으로 사용된다. 산-작용성 라텍스 입자를 제조하기위해 중합된 산 작용성 단량체는 총 단량체를 기준으로 보통 10중량%미만의 수준으로 사용된다. 라텍스 입자는 음이온성 및 비이온성 에멀션화제를 포함하는 계면활성제에 의해 안정화된다. US 5,922,398의 코팅 조성물은 필름의 보관 및 적용도중 계면활성제와 불리하게 상호작용하는 라텍스 입자의 아민-작용부를 안정화하기위해 휘발성 염기(예, 암모니아)를 사용한다. 일단 적용되면, 상기 필름은 증발에 의해 휘발성 염기를 잃으며, 아민-작용성 입자는 양성자화되어 암모늄-작용성 입자가 되며, 이는 차례로, 계면활성제와 상호작용하게되어, 라텍스 입자의 불안정화하고 건조를 촉진한다.

US 5,824,734에는 특히 교통용-도로로 사용하기에 적합한 향상된 신속 건조 코팅 조성물이 개시되어 있다. 이러한 교통용 도로로 사용되는 기본적인 수성 코팅제는 아크릴 필름 형성 중합체를 포함하는 수성 에멀션, pH 민감성 에멀션용 안정화 시스템 및 무기 안료를 포함한다. 상기 아크릴 필름 형성 중합체는 소수성 아크릴레이트 함유 중합체이다. 상기 소수성 아크릴레이트 함유 중합체를 제조하기위해 중합되는 소수성 단량체로는 1 -12 탄소원자를 함유하는 알킬 에스테르부를 갖는 아크릴 또는 메타크릴산의 알킬 에스테르를 포함한다. 또한 상기 소수성 아크릴레이트 함유 중합체는 나이가 중합체의 총 중량을 기준으로, 2차 또는 3차 아미노 아크릴레이트 약 0.1 -5중량% 및 N-알킬을 아크릴아미드 및 N-알킬을 메타크릴아미드와 같은 교차결합가능한 단량체 0.1 -5중량%를 포함할 수 있다. 나아가, 상기 소수성 아크릴레이트 함유 중합체는 또한 총 중합체를 기준으로 친수성 단량체를 5중량%미만으로 포함한다. 상기 수성 분산물은

전형적으로 음이온성 및 비-이온성 계면활성제의 혼합에 의해 안정화되며 pH에 민감하다. pH는 바람직하게 코팅제가 표면에 적용될 때까지 암모니아와 같은 휘발성 염기를 첨가하여 7이상으로 유지된다. 그 후, 염기의 소실은 에멀션의 붕괴에 영향을 주며 물은 아마이드-또는 아민-작용성 아크릴레이트 함유 필름 형성 소수성 중합체로부터 스며나온다.

WO 98/52698에는 상부에 표면과 코팅제를 갖는 기질을 포함하는 코팅 물질이 개시되어 있으며, 여기서 상기 코팅제는 a) 상기 기질의 표면을 펜던트 강 양이온성 기 및 펜던트 약산 기를 갖는 중합체를 포함하는 안정한 수성 분산물과 접촉시킴으로써; 또는 b) 상기 기질의 표면을 펜던트 강 양이온성 기를 갖는 제1 중합체를 포함하는 안정한 수성 분산물 및 펜던트 약산기를 갖는 제2 중합체의 안정한 수성 분산물과 접촉시킴으로써 제조되며, 표면과 중합체의 접촉은 어떠한 순서로 또는 동시에 행하여질 수 있다. 상기 안정한 수성 분산물이 펜던트 강양이온기 및 펜던트 약산기를 갖는 중합체를 함유하는 경우(즉, WO 98/52698의 코팅제 "a"), 기질의 표면은 상기 안정한 수성 분산물이 단지 펜던트 강 양이온기만을 함유하거나 또는 펜던트 약산기를 함유하는 라텍스에서 필요로하는 세팅되기에 필요한 시간 보다 단시간 내에 세팅되기에 충분하도록 염기성이거나 염기성이 되도록 처리되는 조건이 필요하다. 상기 양이온기는 예를들어, 4차 암모늄부이며, 상기 약산기는 예를들어 카르복실산부이다. 코팅제 "a"가 기질의 염기성 표면과 접촉하는 경우, 그 염기는 약산으로부터 양성자를 제거하여 음이온 중을 생성하는데, 이는 양이온 부와 상호작용하여 교차결합을 형성하고, 분산물을 불안정화하며 그리고 필름의 건조를 촉진한다. 상기 수성 분산물 내에 존재하는 양이온성 계면활성제는 또한 상기 약산기로부터 발생된 음이온과의 상호작용으로 불활성화된다. WO 98/52698의 코팅제 "b"가 기질에 적용되는 경우, 혼합시 반대로 하전된 계면활성제가 상호작용하여 서로 불활성화되는 것과 같이, 분산물은 양이온적으로 안정화되고 다른 것들은 음이온적으로 안정화되기때문에, 그 기질은 염기성일 필요가 없다. 또한, 약산 작용성 라텍스 입자가 코팅제 "b"에서 음이온적으로 안정화되기때문에, 약산부가 탈양성자화되고 필름 형성시 양이온 종과 상호작용에 이용 가능하게되는 것과 같이 수성 분산물의 pH를 조절하는 것이 가능하다. 불안정화시키는 여러가지 방법이 필름 건조를 촉진하는데 사용될 수 있다.

본 발명의 성분 A에 사용하기에 적절한 흡수제는 바람직하게 물 불용성이다. 그러나, 본 발명의 흡수제는 비록 흡수제의 일부가 상기 수성 시스템에 첨가시 용해되기쉬울지라도 효과적일 수 있다. "물 불용성"은 20℃ 물 100그램당 흡수제 0.5그램미만의 용해도를 갖는 것으로 정의된다. 보다 바람직하게, 상기 용해도는 20℃ 물 100그램당 흡수제 0.1그램미만이며, 그리고 가장 바람직하게 상기 용해도는 20℃ 물 100그램당 흡수제 0.05그램미만이다. 이들 용해도의 모든 범위는 포함되며 조합가능하다.

액체 또는 가스 흡수 또는 흡착 특성을 갖는 다수의 "흡수제"가 본 발명에 사용될 수 있다. 상기 흡수제는 물, 암모니아, C₁-C₆ 알킬 아민, C₁-C₆ 알킬 알코올 또는 그 혼합물과 같은 소 극성 분자를 흡착 및/또는 흡수할 수 있다. 흡수제는 흡수제 1 그램당 또는 표면적 1 제곱미터당 실질적인 수의 극성 사이트를 가지며 이러한 극성 사이트는 물, 암모니아, C₁-C₆ 알킬 아민, C₁-C₆ 알킬 알코올 또는 그 혼합물과 같은 소 극성 분자와 상호작용 또는 반응할 수 있는 것이 바람직하다. 흡수제의 예는 유기 수퍼 흡수 중합체, 이온-교환 수지, 중공 구형 중합체, 분자체, 유기 흡수제, 다공성 탄소질 물질, 비-다공성 탄소질 물질 및 그 혼합물을 포함한다. 이와 같은 물질 모두가 모든 적용처에 사용될 수 있는 것은 아니다. 예를들어, 적용처에서 연한 색이 요구되는 경우, 탄소질 물질은 검기때문에 모든 경우에 적합하지 않을 것이다.

흡수제의 입자 크기는 0.05 - 5000 μ의 범위이며, 바람직하게 10 - 1500 μ의 범위이며, 여기서 μ는 미크론이다. 일반적으로 흡수제를 포함하는 모든 고형 성분들의 단일 분포가 바람직하다.

본 발명에 사용되는 흡수제 또는 흡수제 혼합물의 양은 2 - 또는 다 - 성분 코팅 조성물의 총 중량을 기준으로 0.01 - 90 중량% 범위이다. 바람직한 범위는 0.1 - 70 중량%이며, 보다 바람직하게는 1 - 30 중량%이며, 모든 범위는 포함되고 조합가능하다. 사용되는 흡수제의 양을 결정하는데 있어서 고려되는 중요 변수는 바인더 조성물의 양, 바인더 조성물의 타입, 물 함량, 흡수제의 타입, 흡수제의 특성, 원하는 필름의 두께, 도료 적용 조건(온도, 상대습도, 기질, 기질 표면의

상태 및 그 조합) 및 도료 배합의 최종 조성물에 존재하는 기타 성분들 및 그 조합을 포함한다.

어떠한 음이온 교환 수지(IER)가 본 발명에서 흡수제로 사용될 수 있다. 용어 "이온 교환 수지"는 본 명세서에서 "IER"과 상호교환적으로 사용된다. 특히, IERs는 이들의 중합체 사슬에 부착된, 양성 또는 음성의 이온부 또는 양성 및 음성 이온부의 조합을 가질 수 있다. 산 혹은 금속 이온 형태의 많은 IER가 사용될 수 있다. 본 발명에 바람직한 IER은 강산 양이온 교환 수지 또는 약산 양이온 교환 수지를 포함한다. 산 작용기는 사용된 단량체(들)내에 존재하며 및/또는 이들은 중합 또는 공중합이 완료된 후 생성된다. 교차결합된 중합체가 바람직하다. 본 발명에 바람직한 IER은 강산 양이온 교환 수지 또는 약산 양이온 교환 수지를 포함한다. IERs의 혼합물이 또한 사용될 수 있다.

적절한 IER(s)의 예는 술폰산기($-\text{SO}_3\text{H}$, 술폰레이트 작용기), 카르복실산기($-\text{COOH}$, 카르복실레이트 작용기), 이미노디아세테이트기, 포스포산기($-\text{PO}(\text{OH})_2$, 포스포네이트 작용기), 알킬아미노포스포산기($-\text{NR}^1\text{CH}_2\text{PO}(\text{OH})_2$ (단, R^1 은 메틸, 에틸 등임)와 같은 아미노포스포네이트 작용기) 및 그 혼합물을 포함한다. 상기 언급된 중합체의 대부분은 폴리스티렌 또는 교차결합된 폴리스티렌 백본 구조에 기초한다. 교차결합된 폴리아크릴산 또는 폴리메타크릴산 중합체가 또한 사용될 수 있다. 이들은 약산성이다. 술폰산기가 일반적으로 강산기이다. 카르복실-산-기 및 술폰-산-기 함유 IERs가 바람직한 것이다.

상기 산성 작용기에 대한 반대 이온(양이온)은 H^+ , Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ , NH_4^+ , Be^{++} , Mg^{++} , Ca^{++} , Sr^{++} , Ba^{++} , Zn^{++} , Al^{+++} 및 그 혼합물을 포함한다. 유기 암모늄 양이온이 또한 사용될 수 있다. 예로 $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+$, $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}^+$ 및 그 혼합물과 같은, $\text{R}^1\text{R}^2\text{R}^3\text{R}^4\text{N}^+$ (단, R 은 C_1 - C_{12} 알킬기, 페닐, 치환된 페닐기, 아릴기 및 치환된 아릴기로부터 독립적으로 선택됨)를 포함한다.

본 발명에 사용될 수 있는 상업적으로 이용가능한 IER's의 예는 AMBERLYSTTM 15, AMBERLYSTTM 131 PDry, AMBERJETTM IR-120H, AMBERLITETM IRC-84, AMBERLITETM IRC-84SP, AMBERLITETM IRC-96K, AMBERLITETM IRP-64, AMBERLITETM IRP-69, AMBERLITETM XE-64W, AMBERJETTM 1200H, AMBERJETTM HP1110Na, NAFIONTM NR50의 상품명으로 판매되는 것들 및 그 혼합물을 포함한다.

이온 교환 수지의 중합체 또는 공중합체 백본은 단량체를 중합함으로써 또는 단량체의 혼합물을 공중합함으로써 제조된다. 만일 상기 산 작용기가 존재하는 최소 하나의 단량체내에 존재하지 않는 경우, 최소 하나의 단량체는 후-중합 작용화(post-polymerization)되기 쉬워야한다. 또한 하나 또는 그 이상의 단량체가 원하는 물리적/화학적 특성을 부여하기 위한 교차결합 단량체로서 작용한다. 이와 같은 다수의 특성은 중합 정도, 후-중합 작용화 조건, 작용화 정도 등에 따라 달라진다. 일반적으로, 보다 연한 색의 반투명 또는 투명 IER's가 바람직하다. 그러나, 보다 짙은 색의 IERs는 예를들어, IER 적용 단계 전 및 후에 바인더 조성물에 대한 적용 단계로 샌드위치 구조로 형성된 다층으로 편입되는 경우에 사용될 수 있다.

일부 IER's는 반투명하다. 이는 바람직한 특성이 될 수 있다. 예를들어, 만일 이러한 보다 연한 색의 반투명 IERs의 일부가 마감된 코팅의 표면상에서 가시적인 경우, 광 반사 특성이 증가될 수 있다. 따라서, 반투명한 IERs는 교통 표지에 사용되는 글래스 비드의 반사특성을 증가시키거나 필요한 글래스 비드의 양을 감소시킬 수 있어 전체적인 페인트 적용 비용이 감소된다.

"사용된" 또는 "소비된" 이온 교환 수지가 새로운 또는 신선한 IER에 대하여 대체된 경우에, 그 새로운 IER과 동일하거나 유사하게 유용한 흡수성을 나타냄을 발견하였다. 용어 "사용된" 및 "소비된"은 본 명세서에서 다른 적용처에 전에 사용되거나 다른 화학 반응 조건에 노출된 수지를 의미하는 것으로 사용된다. 예를들어, 에테르 합성 반응(메탄올과 이소부텐으로부터 메틸 t-부틸 에테르[MTBE]의 합성과 같은)에서 촉매로서 전에 사용된 AMBERLYSTTM 15와 같은 산성 수지가 새로운 AMBERLYSTTM 15와 같이 본 발명에서 효과적이거나 거의 동일한 효과를 나타낼 수 있다. 마찬가지로, IER은 다른 이온-교환용으로 사용될 수 있다. 일반적으로, 사용된 IER의 값은 새로운 IER의 값보다 훨씬 저렴한 것으로 여겨진다.

IERs는 또한 본 명세서에 개시된 바와 같은 양으로 사용되고 그 입자 크기를 갖는 경우 미끄럼-방지제(anti-skid)와 같은 부가적인 잇점을 제공한다.

IER 비드는 건조 형태로 적용되거나 또는 IER 고형물과 그 IER내에 함유된 물의 총 혼합 중량을 기준으로 95중량% 정도로 높은 수준의 물을 함유할 수 있다. 바람직한 물 함량은 0-40%이다.

또한 동일한 구조 타입의 다른 수지(다른 겔의 수지 또는 다른 거대다공성(macroporous) 타입) 또는 다른 타입의 다른 수지(하나 또는 그 이상의 거대다공성 타입을 갖는 하나 또는 그 이상의 겔 타입)의 혼합물을 사용하는 것은 본 발명의 범주에 속하는 것이다. 겔 IER의 예는 AMBERLITE™ IRC-84SP이며 거대다공성 IER의 예는 AMBERLITE™ IRC-64이다.

흡수제는 또한 유기 수퍼흡수 중합체(SAPs)일 수 있다. 이 분야에 알려진 이러한 부류의 물-흡수 수지는 예를 들어, 부분적으로 중화 교차결합된 폴리아크릴산(JP-A-55-84,304, JP-A-55-108,407, JP-A-55-133,413, US-A-4,654,039 및 US-A-4,286,082), 가수분해된 전분-아크릴로니트릴 그래프트 중합체(JP-A-46-43,995 및 US-A-3,661,815), 중화된 전분-아크릴산 그래프트 중합체(JP-A-51-125,468 및 US-A-4,076,663), 사포닌화 비닐 아세테이트-아크릴 에스테르 공중합체(JP-A-52-14,689 및 US-A-4,124,748), 가수분해된 아크릴로니트릴 공중합체 또는 아크릴아미드 공중합체(JP-A-53-15,959, US-A-3,935,099 및 US-A-3,959,569), 이들의 교차결합된 유도체, 교차결합된 카르복시메틸 셀룰로오즈(US-A-4,650,716 및 US-A-4,689,408), 양이온 단량체들의 교차결합된 중합체(JP-A-58-154,709, JP-A-58-154,710, US-A-4,906,717, US-A-5,075,399 및 EP-B-0307,143), 교차결합된 이소부틸렌-말레산 무수물 공중합체(US-A-4,389,513) 및 2-아크릴아미드-2-메틸프로판술포산과 아크릴산의 교차결합된 공중합체(EP-B-068,189)를 포함한다.

적절한 유기 수퍼 흡수 중합체(SAP's)로는 아크릴 단량체, 메타크릴 단량체 및 그 혼합물 및 이러한 중합체의 염과 같은 유도체로 구성되는 그룹으로부터 선택된 최소 하나의 단량체로부터 제조된 중합체를 포함한다. 본 명세서에 사용된, 용어 SAP는 수퍼 흡수 중합체를 나타낸다. 예로 부분적으로 중화 교차결합된 폴리아크릴산, 가수분해된 전분-아크릴로니트릴 그래프트 중합체, 중화된 전분-아크릴산 그래프트 중합체, 사포닌화된 비닐 아세테이트-아크릴 에스테르 공중합체, 가수분해된 아크릴로니트릴 공중합체 또는 아크릴아미드 공중합체, 이들의 교차결합된 유도체, 교차결합된 카르복시메틸 셀룰로오즈, 양이온 단량체들의 교차결합된 중합체, 교차결합된 i-부틸렌-말레산 무수물 공중합체, 2-아크릴아미드-2-메틸프로판술포산과 아크릴산의 교차결합된 공중합체 및 이들의 혼합물이다. 중화 또는 부분 중화는 적절한 SAP와 소듐 히드록시드, 포타슘 히드록시드, 암모늄 히드록시드 등과 같은 염기를 반응시킴으로써 이루어질 수 있다.

US-A-5,075,399에는 아크릴아미드, 메타크릴아미드, 아크릴산, 메타크릴산, 아크릴산의 염 및 메타크릴산의 염을 포함하는 양성(ampholytic ion) 이온쌍 단량체와 아크릴 공단량체의 공중합체인 SAPs가 개시되어 있다. 상기 양성 이온쌍 단량체는 예를 들어, 암모늄 양이온 2-메타크릴로일옥시에틸트리메틸암모늄과 2-아크릴아미드-2-메틸프로판술포네이트, 2-메타크릴로일옥시에탄 술포네이트, 비닐 술포네이트, 스티렌 술포네이트 및 그 조합으로 구성되는 그룹으로부터 선택된 음이온의 배합물이다.

US-A-4,654,039에는 히드로겔-형성 중합체 조성물인 SAPs가 개시되어 있다. 이들 SAPs는 불포화된 중합가능한, 산기-함유 단량체 및 교차결합제로부터 제조된 실질적으로 수-불용성이며, 약하게 교차결합된, 부분 중화된 중합체이다.

US-A-4,909,717에는 아크릴산과 디알킬아미노알킬 아크릴레이트에 기초한 물 흡수 수지가 개시되어 있다. 상기 SAP 수지는 모든 또는 일부가 염 형태인 아크릴산을 물 기준으로 40-60% 그리고 적어도 부분적으로 염 형태이거나 혹은 사차화된 최소 하나의 디알킬아미노알킬 아크릴레이트를 물 기준으로 60-40% 포함한다.

SAP수지는 최소 하나의 자유 라디칼 개시제 존재하에 수용액 혹은 인버스 에멀션 (inverse emulsion)으로 중합된다.

아크릴 혹은 메타크릴 단량체, 특히 아크릴산 및/또는 메타크릴산으로 제조된 교차결합된 중합체 및 공중합체가 바람직한 SAP이다. 이와 같은 단량체의 예로는 아크릴산, 메타크릴산, 메틸 아크릴레이트, 메틸 메타크릴레이트 및 C₂ -C₂₀ 알킬기를 갖는 다른 아크릴레이트 및 메타크릴레이트 에스테르를 포함한다. 중합체 혹은 공중합체는 일반적으로 카르복시산 형태 (-COOH)이거나 혹은 에스테르 단량체가 사용되면 완전히 또는 부분적으로 카르복시산 형태로 전환될 수 있다. 더욱이, 본 명세서에서 기술하고 있는 바와 같이, 일부 혹은 모든 카르복시산 작용기 (-COOH)는 금속이온 혹은 N H₄⁺, Li⁺, Na⁺, K⁺, Rb⁺, Cs⁺, Be⁺⁺, Mg⁺⁺, Ca⁺⁺, Sr⁺⁺, Ba⁺⁺, Zn⁺⁺, Al⁺⁺⁺ 및 그 혼합물과 같은 양이온을 갖는 염기로 중화될 수 있다.

유기 암모늄 양이온이 또한 사용될 수 있다. 예로는 R¹R²R³R⁴N⁺를 포함하며, 식중, R은 C₁ -C₁₂ 알킬기, 페닐, 치환된 페닐기, 아릴기 및 (CH₃)₄N⁺, (C₂H₅)₄N⁺ 및 이들의 혼합물과 같은 치환된 아릴기로 부터 독립적으로 선택된다. 상업적으로 이용가능한 SAP 물질의 예로는 AQUALIC[®] CA (Nippon Shokubai Kagaku Kogyo Co., Ltd.)를 포함한다. 섬유상 및 입자 형태의 SAP가 모두 사용될 수 있다. 입자상 형태(입자로)의 SAP가 바람직한 것이다. 적합한 입자 크기 범위는 본 명세서의 다른 부분에 기술하였다.

다른 형태의 흡수제로는 AMBERSORB[™], 활성탄소, 카본 블랙, 가수분해된 폴리아크릴로니트릴 혹은 Rohm and Haas Company Philadelphia, PA에서 구입가능한 다른 형태의 탄소질 물질을 포함한다.

액체 혹은 기체를 흡수성 및/또는 흡착하는 많은 천연 및 합성 제올라이트를 포함하는 분자체 혹은 분자 스폰지가 본 발명에 흡수제로 사용될 수 있다. 합성 제올라이트는 일반적으로 백색이며, 천연 제올라이트는 백색, 회백색 혹은 생상을 띄는 것일 수 있다. 회백색 혹은 색상을 띄는 분자체 혹은 제올라이트는 코팅 색상이 양립가능하거나 혹은 중요하지 않은 경우에 적용되는 것으로 한정될 수 있다. 분자체의 예로는 3A, 4A, 5A, 10X, 13X, Y, ZSM -5, 베타, 파우자사이트 (faujasite), 에리오나이트 (erionite), SAPO -5, SAPO -11, SAPO -34, ALPO -5 및 이들의 혼합물을 포함한다. 실리카라이트 (silicalite) 혹은 고 Si/Al 원자비 (100이상)인 ZSM -5와 같은 보다 소수성인 형태의 제올라이트 혹은 실리카가 사용될 수 있으며, 이들이 본 발명에 특히 바람직한 것은 아니다.

알루미나, 실리카 -알루미나 혹은 이들의 혼합물과 같은 다른 무기 물질이 또한 단독으로 혹은 다른 개시된 흡수제와 함께 사용될 수 있다. 예로는 α -알루미나, γ -알루미나, θ -알루미나, η -알루미나, 무정형 실리카 -알루미나, 결정성 실리카 -알루미나, 규조토 (diatomaceous) (CELITE[®] 혹은 규조토 (kieselguhr)) 및 이들의 혼합물과 같은 알루미나를 포함한다. 규조토 (kieselguhr)와 같은 물질은 또한 도포에 적용하기 전에 바인더 조성물과 혼합물을 형성함으로써 중량제로서 유용한 것으로 알려져 있다. 탈크와 같은 마그네슘 실리케이트가 또한 흡수제로 사용될 수 있다.

분자체 및 다른 무기 물질은 Mobil, Union Carbide, W.R. Grace, Aldrich, Johnson Matthey등을 포함하는 여러 회사로부터 구입가능하다.

중공 (hollow) 구형 중합체 입자가 또한 본 발명에 흡수제로 유용하다. 중공 구형 중합체 입자는 또한 본 명세서에서 공극이 형성된 라텍스 입자라 칭한다. 본 발명의 방법에 유용한 공극이 형성된 라텍스 입자는 입자 크기가 50~2,000nm 그리고 공극 분획 (fraction)은 10% -75%이다. 본 발명의 방법에 유용한 공극이 형성된 라텍스 입자는 입자 크기가 바람직하게는 50~1,100nm 그리고 보다 바람직하게는 50~700nm이다. 본 발명의 방법에 유용한 공극이 형성된 라텍스 입자는 하나의 공극 (void)을 갖는다. 입자크기의 모든 범위는 포함되며, 서로 조합가능하다.

공극이 형성된 라텍스 입자의 입자크기 및 공극 분획은 현미경 및 입자크기를 측정하기 위해 준 -탄성 산란법을 사용하며 Brookhaven Instruments Corporation, Holtsville, New York에서 공급되는 Brookhaven Model BI -90 Particle Sizer를 사용하여 측정할 수 있다.

본 발명의 방법에 유용한 공극이 형성된 라텍스 입자의 20℃/min에서 차등 주사 열량계법으로 측정한 유리전이온도는 최소 20℃ 그리고 보다 바람직하게는 최소 50℃이며, 이들 범위는 포함되며, 서로 조합가능하다. 보다 높은 유리전이온도는 사용하기 전에 저장하는 동안 붕괴되지 않는 보다 단단한 입자가 되도록 기여한다.

본 발명에 유용한 공극이 형성된 라텍스 입자는 US -A -3,784,391; US -A -4,798,691; US -A -4,908,271; US -A -4,972,000; EP -B -0,915,108; 및 일본특허출원 60/223,873; 61/62510; 61/66710; 61/86941; 62/127336; 62/156387; 01/185311; 02/140272와 같은 이 기술분야에 알려져 있는 일반적인 중합방법으로 제조될 수 있다. 바람직하게, 공극이 형성된 라텍스 입자는 US -A -4,427,836; US -A -4,469,825; US -A -4,594,363; US -A -4,880,842 및 5,494,971 및 EP -B -0,915,108에 따라 제조된다. ROPAQUE™OP -62와 같은 공극이 형성된 라텍스 입자는 바람직하게 Rohm and Haas Company Philadelphia, PA에서 구입가능하다.

유리비드, 석영비드, 세라믹 비드 및 이들의 혼합물을 집합적으로 본 명세서에서 "유리 비드"라 한다. 유리비드를 포함하는 성분 G는 임의로 본 발명의 방법으로 기질 표면에 적용될 수 있다. 성분 G는 본 발명의 방법에서 별도의 단계로 혹은 성분 A, B 및 C를 적용하는 하나 또는 그 이상의 단계와 동시에 기질 표면에 적용될 수 있다. 유리 비드의 주요 작용은 일반적으로 그리고 특히 도로 마킹시 코팅에 반사성을 부여하는 것이다. 유리비드의 입자크기는 50 -1500 μ m, 바람직하게는 80 μ m -1250 μ m, 보다 바람직하게는 100 -1000 μ m 범위이다. 유리 비드는 Potters Industries, Inc. (PQ Corporation), Swarco Industries, Inc., Minnesota Mining 및 Manufacturing Company (3M) 등과 같은 여러 상업적 공급처로부터 이용가능하다. 본 발명에 유용한 전형적인 유리비드는 American Association of State Highway and Transportation Officials (Washington, DC)에서 개발된 것으로 AASHTO Designation M 247 -81 (1993)에 기술되어 있는 것이다. 상기 비드는 야간에 그리고 혹독한 기후에서 육안에 보일수 있도록 도료에 0.72kg/ℓ ~ 2.9kg/ℓ로 일반적으로 적용될 수 있다.

부가적인 잇점을 제공하도록 "보조적인 물질"이 또한 하나 또는 그 이상의 성분 A, B, C 및 G와 혼합될 수 있다. 보조적인 물질의 존재로 인하여 성분 혹은 코팅 조성물이 전체적으로 미리 불안정하게 되지 않도록 보조적인 물질을 조성물의 하나 또는 그 이상의 성분에 첨가할 수 있다. 일반적으로 그리고 특히 도로 마킹시 코팅에 반사성을 부여하는 유리비드, 석영비드 혹은 세라믹 비드중 일부를 "보조적인 물질"로 볼 수 있다. 이는 건조된 코팅 표면 아래에 입사되는 빛과 현저하게 반응하지 않을 정도로 완전히 묻히는 유리 비드에 대하여 맞는 것이다.

다른 보조적인 물질은 또한, 어떠한 성분 A, B, C 및 G와 결합될 수 있다. 이들 다른 보조적인 물질로는 다양한 형태의 석영 실리카와 같은 반-스키딩성(anti-skidding properties)을 제공하는 것으로 알려져 있는 것들을 포함한다. 더욱이, 다른 보조적인 물질은 부가적인 건조 가속화, 균일한 건조, 우수한 흐름성 혹은 이들의 결합과 같은 특정한 물리적/화학적 잇점을 제공할 수 있다. 적용도중, 보조적인 물질이 이들의 바람직한 성능 특성 및 성분 A, B, C 및 G의 바람직한 성능을 유지하는 것이 중요하다. 이러한 이유로, 특정한 성분(A,B,C, 혹은 G)를 갖는 몇몇 보조적인 물질을 포함시키는 것은 방지되어야 한다. 예를들어, 이들 보조적인 물질로는 CaCl₂, 아세트산 칼슘 혹은 아세트산, 시트르산등과 같은 산과 같이 흡수성 혹은 물에 용해되는 염들을 포함한다. 이들 흡수성 염은 적용시 물을 흡수하는 이들의 성능을 잃고 적용전에 성분 B 혹은 C를 불안정화시킬 수 있으므로, 이러한 흡수성 물질을 기질에 적용하기 전에 수성 성분 B 혹은 C와 결합하는 것은 적합하지 않다. 적용하기 전에 보조적인 물질이 어떠한 성분 A, B, C, 혹은 G와 혼합되면, 이들이 이들 성분과 화학적으로 그리고 물리적으로 혼화성이 있어야 한다. 어떠한 다른 보조적인 물질 혹은 다른 물질을 갖거나 갖지 않는 상기 흡수제 및 바인더 조성물은 별도의 성분으로 위치(포장(pack))하여야 한다.

코팅 배합물의 일부로서 흡수제(성분 A)와 바인더 조성물(성분 B와 C)을 포함하는 성분은 기질 표면에 적용될 때까지 별도로 유지되어야 한다. 기질로는 고속도로, 도로, 거리, 활주로, 주차장, 타액 포장된 장소, 포장도로 및 지붕과 표면 물질, 석조(masonry), 아스팔트, 콘크리트, 시멘트, 석재(stone), 알루미늄, 스테인레스 스틸, 탄소강과 같은 금속을 포함한다.

탈크 자체가 흡수제로 사용될 수 있으나, 이는 또한 개선된 유동성 및 밝은 색상을 부여하기 위해 다른 흡수제와 결합될 수 있다. 탈크는 저장 또는 적용도중 응집되고, 밀집되고 브리징 (bridging)되는 악영향이 명백한 조건에서 서로 부착되는 것으로 부터 IER 비드에 수분이 침적 (laden)되는 것을 방지함으로 흡수제 예를들어, 수분 함량이 큰 IER인 경우, 탈크가 특히 유용하다.

표 1에 성분 A, B, C 및 G가 일련의 연속적인 단계로 기질에 적용될 수 있는 몇몇 방법을 나타내었다. 표 1에 하나 또는 그 이상의 단계가 동시에 일어날 수 있는 "순차 간격"을 나타내었다. 성분 A, B, C 및 G중 하나 이상이 순차 간격에 첨가되는 경우, 동시에 첨가되는 것을 나타내기 위해 표 1에 쉼표(.)를 사용하였다. 괄호안에 표시한 것은 예비혼합됨을 나타내는 것이다. 표 1에서 명확하게 나타내어지지 않는 않았으나, 표 1의 어떠한 방법의 동시 및 순차적인 단계인 어떠한 세트가 일회 또는 그 이상 반복되거나 혹은 다른 방법에서 다른 단계와의 결합으로 반복되는 것 또한 본 발명의 범주에 속하는 것이다. 즉, 하나 또는 그 이상의 단계를 반복하는 다른 변형이 의도될 수 있다. 나아가, 성분 A가 성분 B 혹은 성분 C와 예비혼합되지 않도록 성분 A가 한 방법의 다중 단계에 사용될 수 있다.

[표 1] 성분 적용 순서

[표 1]

방법	순차 간격				방법	순차 간격			
	1	2	3	4		1	2	3	4
1 -	A,B				32	B	C,A		
2	A,B,G				33	B,G	C,A		
3	(A,G),B				34	(B,G)	C,A		
4	A,(B,G)				35	B	C,A,G		
5	A,B	G			36	B	C,(A,G)		
6	B	A			37	B	(C,G),A		
7	B,G	A			38	B	G	C,A	
8	(B,G)	A			39	B	C,A	G	
9	B	A,G			40	A	B	C	
10	B	(A,G)			41	A,G	B	C	
11	B	G	A		42	(A,G)	B	C	
12	B	A	G		43	A	B,G	C	
13	B,G	A			44	A	(B,G)	C	
14	(B,G)	A			45	A	B	C,G	
15	A	B			46	A	B	(C,G)	
16	A,G	B			47	A	G	B	C
17	(A,G)	B			48	A	B	G	C
18	A	B,G			49	A	B	C	G
19	A	(B,G)			50	B,A	C		
20	A	G	B		51	B,A,G	C		
21	A	B	G		52	B,(A,G)	C		
22	C	A	B		53	(B,G),A	C		
23	C,G	A	B		54	B,A	C,G		
24	(C,G)	A	B		55	B,A	(C,G)		
25	C	A,G	B		56	B,A	G	C	
26	C	(A,G)	B		57	B,A	C	G	
27	C	A	B,G						
28	C	A	(B,G)						
29	C	G	A	B					
30	C	A	G	B					
31	C	A	B	G					

순차 간격 1은 2에 선행하고, 2 후 3 그 다음이 4이다. 둘 또는 그 이상의 성분이 같은 칸안에 있으면, 이들 성분은 동시 단계로 적용된다. 괄호안의 성분은 적용되기 전에 예비-혼합된다.

A: 흡수제를 포함하는 성분 A;

B: 바인더 중합체를 포함하는 성분 B;

C: 바인더 중합체를 포함하는 성분 C;

G: 유리비드를 포함하는 성분 G.

본 발명에 의한 수성 코팅 조성물의 성분 및 특히 바인더 조성물을 포함하는 어떠한 성분은 이 기술분야에 알려져 있는 어떠한 다수의 방법으로 기질 표면에 적용될 수 있다. 몇몇 예는 브러싱, 분사, 압출 및 이들의 결합이다.

표 1에 나타난 모든 적용 방법은 본 발명의 실시예에 유용하다. 표 1에 나타난 적용 방법에서, 성분 B 혹은 C는 적용되는 경우, 성분 A는 제 1단계에 혹은 그 후에 적용되는 것이 바람직하다(방법 1 -14, 22 -39 및 50 -57).

성분 B 혹은 C는 적용되는 경우, 성분 A가 제 1단계 후에 적용되는 것이 보다 바람직하다(방법 6 -14 및 22 -39).

성분 A가 성분 B와 C를 일차로 적용하는 것을 포함하는 단계후에 그리고 성분 B와 C를 2차로 적용하는 것을 포함하는 단계 전에 혹은 도중에 적용되는 성분 B와 성분 C를 포함하는 방법이 가장 바람직하다(방법 22 -39). 성분 A, B 및 C를 편입하는 단계에 관한 이들 모든 범위는 포함되며 조합가능하다.

흡수제를 적용하기 전에 혹은 적용하는 도중에 기질 표면을 수성 바인더 조성물로 코팅하는 것은 빠른 건조 성능 손실과 함께 일어날 수 있는 흡수제가 표면에서 튀어나가는 경향을 감소시키는 것으로 여겨진다. 나아가, 제 2 수성 바인더 조성물을 흡수제를 적용한 다음, 후속적인 단계에서 적용하는 것은 건조를 가속화하고 균열되는 것을 제거하는 흡수제의 성능이 극대화되도록 흡수제를 수성 바인더 조성물과 밀접하게 트래핑(trapping)하는데 특히 효과적인 것으로 여겨진다.

유리 비드의 역-반사성(retro-reflective capability)을 극대화하기 위해, 어떠한 방법의 마지막 두 단계중 일 단계에서 성분 G를 적용하는 것이 바람직하며, 성분 G(즉, 성분 B와 C가 제외된 단계에서)를 마지막으로 적용되는 단계에서 첨가하는 것이 보다 바람직하다. 성분 A, B 및 C를 편입하는 단계와 관련하여 성분 G의 편입에 관한 이들 모든 범위는 포함되며 조합가능하다.

상기 흡수제는 EP-B-0,200,249 및 본 명세서에 개시되어 있는 산 혹은 염 용액 처리와 함께 적용될 수 있다.

더욱이, 흡수제는 도로 적용이 완료된 후에 적용될 수 있다. 이와 같은 임의적인 사항은 도로 마킹 제조시 특히 유용한 다. 이는 디자인 혹은 교정 단계에서 사용될 수 있다. 용어 " 교정 단계(remedial step)"란 도로 마킹이 수성 교통용 안료에 적용되는 일반적인 수단으로 적용되고 이들이 충분히 빨리 건조되지 않으면, 본 발명에 따라 흡수제 입자를 적용함으로써 건조를 가속화할 수 있음을 의미한다. 이와 같은 일 경우는 수성 도로 마킹 작업이 우호적인 기후 조건(예를 들어, 20℃, 상대습도 50%)에서 시작되었으나, 0℃ 혹은 이 보다 낮은 온도를 포함하는 비우호적인 조건에서 마무리되는 경우이다.

보다 최근에 적용된 수성 도로 마킹은 예측되는 것보다 느리게 건조되고 균열이 형성되는 직접적인 위험이 있으며, 이는 장기간에 걸친 교통 흐름을 차단할 뿐만 아니라 조악한 도로 마킹을 초래할 수 있다. 이와 같은 경우에, 도로-마킹은 보다 최근에 적용된 도로 마킹을 흡수제 입자로 후-처리할 수 있다. 이는 보다 최근에 적용된 도로 마킹의 건조속도를 증가시키고 이러한 마킹내에 커다란 물 결정이 성장하는 것을 방지함으로써, 일반적인 교통 흐름으로 빨리 복구되도록 할 뿐만 아니라 불균일하고, 균열이 없는 도로 마킹이 형성되도록 한다.

AMBERJET™, AMBERLYST™, AMBERLITE™, AMBERSORB™ 및 ROPAQUE™은 Rohm and Haas Company의 상표이며, NAFION™은 E.I. duPont de Nemours and Company의 상표이며, CELITE™은 Johns-Manville Corporation의 상표이며, AQUALIC™은 Nippon Shokubai Kagaku Kogyo Co., Ltd.의 상표이다.

이하, 실시예를 통하여 본 발명에 대하여 상세히 설명한다.

실시예

어는점 보다 낮은 온도(sub-freezing temperature)에서의 필름 균열 시험

표 2에 나타낸 시험 도료 A와 B를 각각 갭(gap)이 500μm(20 mils)인 드로우다운 블레이드를 사용하여 10.2cm (4in.)

x 30.5cm (12in.) 알루미늄 패널에 적용한 후, 패널은 아래쪽 절반에 주어진 흡수제를 적용하였다. 드로우다운 블레이드 갭 500 μ m은 알루미늄 표면에서의 습윤 필름 두께가 약 330 μ m이 되도록 한다. 각각의 흡수제를 코팅된 알루미늄 패널의 약 절반(1/2)을 덮고 다른 1/2은 처리되지 않은 상태로 남아있도록 적용하였다. 흡수제는 핸드 셰이커를 사용하여 흡수제 피복이 표면 전반에 고르게 분포되도록 그리고 도료 표면적 1m²당 약 50gr의 양이 되도록 적용하였다.

코팅 적용후, 흡수제를 처리하고 및 처리하지 않고, 패널을 온도 0°C (32°F) 그리고 상대습도 90%로 유지되는 Hotpack Model 5417532 인큐베이터 (Hotpack Corporation, Philadelphia, PA)에 즉시 놓았다. 코팅된 패널을 상기 온도 및 상기 상대습도의 인큐베이터에서 표 2에 나타낸 바와 같이 1시간 혹은 2시간동안 건조되도록 한후, 제거하고 즉시 표준 실험실용 냉동기에 놓았다. 시험도중 냉동기의 온도는 -19°C (0°F)였다. 18시간 경과후, 냉동기에서 시험 패널을 제거하고 실온으로 가온하였다. 시험 패널의 상부 반쪽(흡수제 없음)과 하부 반쪽(흡수제 적용됨)에서 건조된 필름에서의 균열 밀도를 표 3에 나타낸 바와 같이 시각적으로 등급을 매겼다.

저 T_g 중합체 A의 제조

90°C 질소 분위기하에서 탈이온(DI)수 880g에 DI 수 80g에 용해된 암모늄 비카보네이트 10.7g, DI 수 80g에 용해된 암모늄 퍼설파이트 7.1g 및 중합체 시드 라텍스 156g(고형분 함량 42%, 평균 입자 직경 60nm)을 첨가한 후, DI 수 20g을 첨가하여 반응 혼합물을 형성하고 그 후, 이에 86°C에서 3시간에 걸쳐 DI 수 80g에 용해된 암모늄 퍼설파이트 3.6g 용액과 함께 단량체 혼합물을 첨가하고 DI수 50g을 첨가하였다.

단량체 혼합물: 그램(g)

DI 수 600

소디움 라우릴 술페이트(28% 활성) 31.5

부틸 아크릴레이트 1224

메틸메타크릴레이트 789

메타크릴산 26.5

n -도데실메르캅탄 25.5

중합종료시, DI수 9g에 용해된 FeSO₄ 0.01g, DI 수 20g에 용해된 t -부틸하이드로퍼옥사이드 1.7g 및 DI 수 20g에 용해된 이소아스코르브산 0.6g을 60°C에서 반응 생성물에 첨가하였다. 암모늄 히드록사이드를 첨가하여 최종 pH =1 0.5가 되도록 하였다. 결과물인 라텍스 중합체는 고형분 함량이 50.2%이고 평균 입자 직경이 221nm였다.

도료 A와 B의 제조

[표 2] 시험 도료 조성

[표 2]

배합성분: 다음 순서대로 첨가, 혼합	도료 A(g)	도료 B(g)
저 Tg 중합체 A	214.3	
고 Tg 중합체 B(1)		227.8
물	3.1	
Tamol™901	2.7	2.5
Surfynol™CT -136	1.4	1.4
Drewplus™L -493	2.7	2.7
Ti -Pure™R -900	50.0	50.0
Omyacarb™5	379.3	380.3
상기 성분을 10분간 혼합, 그 후 첨가:		
메탄올	15.0	15.0
Texanol™	3.2	11.5
물	27.7	12.0
Acrysol™SCT -275	0.3	0.25
총 중량(g)	699.7	703.45

(1) 고 Tg (~30℃) 중합체 B는 Rohm and Haas Co., Philadelphia, Pennsylvania에서 이용가능한 Fastrack™3427이다.

비교예 A -D 및 실시예 1 -4. 0℃이하의 온도에서 흡수제를 포함하는 다 -성분 수성 코팅 조성물 건조에 기인한 개선.

[표 3] 균열 등급: 비교예 A -D; 실시예 1 -4

[표 3]

시험 패널의 선택	비교예 A	비교예 B	비교예 C	비교예 D
상부 절반: 흡수제 없음 (비교예)	도료 A ¹ 330 μ m	도료 A330 μ m	도료 A330 μ m	도료 B330 μ m
0℃에서의 시간	2 시간	2 시간	1 시간	2 시간
-18℃에서의 시간	18 시간	18 시간	18 시간	18 시간
균열 밀도 등급	매우 현저함	매우 현저함	매우 현저함	매우 현저함
	실시예 1	실시예 2	실시예 3	실시예 4
하부 절반: 흡수제 사용	Amberlite™252H이온교환수지 ² 를 ~50g/m'으로 포함하는 도료 A330 μ m	ASAP™2000 수퍼흡습제 중합체 ³ 을 ~50g/m'으로 포함하는 도료 A330 μ m	Amberlite™252H이온교환수지 ² 를 ~50g/m'으로 포함하는 도료 A330 μ m	Amberlite™252H이온교환수지 ² 를 ~50g/m'으로 포함하는 도료 B330 μ m
0℃에서의 시간	2 시간	2 시간	1 시간	2 시간
-18℃에서의 시간	18 시간	18 시간	18 시간	18 시간
균열 밀도 등급	무	무	경미	중간

(1) 도료 조성을 표 2에 나타내었다. 갭 (gap)이 500 μ m (20 mils)인 드로우다운 블레이드를 사용하여 두께 330 μ m의 습윤 필름을 형성하였다.

(2) Amberlite™252H은 Rohm and Haas Company, Philadelphia, Pennsylvania에서 이용가능한 이온교환수지이다. 상기 IER의 수분 함량을 이 시험에서 25%로 감소시켰다.

(3) ASAP™2000은 BASF Corporation, Aberdeen, Mississippi의 수퍼흡습재(superabsorbent)이다.

이들 실시예는 기술된 조건하에서 선택된 흡수제를 첨가함으로써 0℃이하의 온도에서 건조되는 경우, 이들 도료 시험 필름에서의 균열 밀도로 나타내어지는 필름 형성이 증대됨을 나타낸다.

발명의 효과

본 발명의 방법에 의한 코팅은 0℃보다 높지 않은 온도에서 적용, 건조 및 사용하는 동안 내-균열성(fracture-resistance)을 갖는다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

- (i) 성분 A를 표면에 적용하는 단계;
- (ii) 성분 B를 표면에 적용하는 단계; 및
- (iii) 상기 코팅을 건조시키는 단계

를 포함하며,

상기 성분 A는 유기 수퍼 흡수제 중합체, 이온-교환 수지, 중공(hollow) 구형 중합체, 분자체, 탈크, 무기 흡수제, 다공성 탄소질 물질, 비-다공성 탄소질 물질 및 이들의 혼합물로 구성되는 그룹으로부터 선택된 최소 하나의 물 불용성 흡수제를 포함하며;

상기 성분 B는 제 1 수성 바인더 조성물을 포함하며;

상기 코팅 온도는 상기 방법이 행하여지는 도중 어떠한 지점에서 0℃보다 높지 않음을 특징으로 하는 기질 표면에 내-균열성 다-성분 코팅을 형성하는 방법.

청구항 2.

제 1항에 있어서, 나아가 제 2 수성 바인더 조성물을 포함하는 성분 C를 상기 표면에 적용하는 단계를 포함함을 특징으로 하는 방법.

청구항 3.

제 1항에 있어서, 나아가 유리 비드를 포함하는 성분 G를 상기 표면에 적용하는 단계를 포함함을 특징으로 하는 방법.

청구항 4.

제 1항에 있어서, 상기 이온 교환수지는 술포네이트, 카르복시레이트, 포스포네이트, 아미노포스포네이트, 이들의 염 및 이들의 혼합물로 구성되는 그룹으로부터 선택된 산 작용기를 포함함을 특징으로 하는 방법.

청구항 5.

제 1항에 있어서, 상기 이온 교환수지는 투명하거나 혹은 반투명함을 특징으로 하는 방법.

청구항 6.

제 1항에 있어서, 상기 유기 수퍼 흡수제 중합체는 아크릴 단량체, 메타크릴단량체 및 이들의 혼합물로 구성되는 그룹으로 부터 선택된 최소 하나의 단량체로 제조된 중합체를 포함함을 특징으로 하는 방법.

청구항 7.

제 1항에 있어서, 나아가 산, 수용성 염 및 이들의 혼합물로 구성되는 그룹으로 부터 선택된 물질을 포함하는 수용액을 상기 표면에 적용하는 단계를 포함하며, 상기 산은 아세트산, 시트르산 및 이들의 혼합물로 구성되는 그룹으로 부터 선택된 산임을 특징으로 하는 방법.

청구항 8.

제 1항에 있어서, 상기 성분 A의 적용과 상기 성분 B의 적용은 동시에 행하여짐을 특징으로 하는 방법.

청구항 9.

제 1항에 있어서, 상기 성분 A의 적용이 상기 성분 B를 적용하기 전에 행하여짐을 특징으로 하는 방법.

청구항 10.

제 1항에 있어서, 상기 성분 A의 적용이 상기 성분 B를 적용한 후에 행하여짐을 특징으로 하는 방법.

청구항 11.

제 8항에 있어서, 나아가, 상기 성분 A의 적용 및 상기 성분 B의 적용전에 제 2 수성 바인더 조성물을 포함하는 성분 C를 상기 표면에 적용하는 단계를 포함함을 특징으로 하는 방법.

청구항 12.

제 9항 또는 10항에 있어서, 나아가, 상기 성분 A의 적용 및 상기 성분 B의 적용 후에 제 2 수성 바인더 조성물을 포함하는 성분 C를 상기 표면에 적용하는 단계를 포함함을 특징으로 하는 방법.

청구항 13.

제 10항에 있어서, 나아가, 상기 성분 A의 적용과 동시에 제 2 수성 바인더 조성물을 포함하는 성분 C를 상기 표면에 적용하는 단계를 포함함을 특징으로 하는 방법.

청구항 14.

제 1항에 있어서, 상기 코팅은 도로 마킹임을 특징으로 하는 방법.